

Rec'd PCT/PTO 27 MAY 2005



REC'D 24 DEC 2003
WIPO PCT

13
X

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 56 084.6

Anmeldetag: 29. November 2002

Anmelder/Inhaber: Crompton GmbH,
Bergkamen/DE

Bezeichnung: Katalysatoren für die Herstellung von Polyestern,
insbesondere Poly(alkylenterephthalaten), deren
Verwendung und Verfahren zu deren Anwendung

IPC: C 07 F, B 01 J, C 08 G

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 04. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

023317de HPJ/ko

29. November 2002

5 **Katalysatoren für die Herstellung von Polyester, insbesondere
Poly(alkylenterephthalaten), deren Verwendung und Verfahren zu
deren Anwendung**

Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung von Polyester unter
Verwendung von Alkylzinn-Katalysatoren.

10

Polyester wie Poly(ethylenterephthalat) (PET), Poly(propylenterephthalat) (PPT), Poly(butylenterephthalat) (PBT), oder Poly(ethylennapthalat) (PEN) werden üblicherweise hergestellt durch Umsetzung der entsprechenden Dicarbonsäuren mit den entsprechenden Glykolen. Die Herstellverfahren

15 variieren nach Art der Polyester und der gewünschten Materialeigenschaften. Z.B. sind zur Herstellung von qualitativ hochwertigem PET (Flaschenqualität) derzeit 4 Prozessschritte üblich:

1. Veresterung
2. Vorkondensation
3. Schmelzpolykondensation
4. Festphasenpolykondensation

Hinsichtlich Herstellung, Verformung und Applikation von Poly(alkylenterephthalaten) sind gegenüber dem Stand der Technik folgende Innovationen zur Produkt- und Prozessoptimierung besonders wünschenswert:

25

- Optimierung von Schmelze- und/oder Festphasenpolykondensation durch Erhöhung der Substratreakтивität
- Minimierung von Nebenreaktionen und Reduzierung von Nebenprodukten durch hohe Polymerisationsgeschwindigkeit unter milden Prozessbedingungen

- Materialtailoring durch reaktive Compoundierung
- Ausweitung des Einsatzpotenzials am Kunststoffmarkt
- Recyclatverwertung
- Reduzierung der extrahierbaren Anteile.

5

Die Auswahl von Katalysatoren für die Polyestersynthese wird nicht nur durch ihre Effizienz hinsichtlich der Aktivierung kettenverknüpfender Reaktionen bestimmt. Weitere Auswahlkriterien sind vor allem:

- katalytische Aktivität bei niedrigen Temperaturen und geringen Konzentrationen, sowie
- geringe Aktivierung von Degradationsprozessen unter Polykondensations- und Verarbeitungsbedingungen zur Minimierung der Vinylestergruppen- und damit Acetaldehydbildung bei PET, der Acroleinbildung bei PPT, und der Tetrahydrofuranbildung bei PBT:
- 15 - breite Einsetzbarkeit, unabhängig von Technologie des Verfahrens und chemischer Struktur des Substrats (PET, PBT, PPT, PEN)
- Stabilität des Katalysators in allen Prozessstufen
- optische Transparenz des mit dem Katalysator hergestellten Polyesters
- Vermeidung von Verfärbungen durch den Katalysator selbst bzw. von ihm gebildete chromophore Nebenprodukte
- 20 - einfaches Handling von Katalysator und Katalysatorformulierungen zur Dosierung.

Gemäß dem Stand der Technik werden vorwiegend Katalysatoren auf Basis von Antimon (vorwiegend für PET) und Titan (vorwiegend für PBT) eingesetzt. Diese konventionellen Katalysatoren können nicht alle genannten Kriterien in vollen Umfang erfüllen. Ein besonderer Nachteil von Antimonverbindungen ist ihre hohe Toxizität. Ein besonderer Nachteil von Titanverbindungen ist die Verfärbung damit hergestellter Polyester.

30

Es wurde nun gefunden, dass unter Berücksichtigung dieses die katalytische Aktivität ergänzenden Anforderungsprofils eine Reihe zinnhaltiger

Verbindungen diese Kriterien erfüllen. Sie erlauben beispielsweise, die für Flaschenanwendungen beim PET erforderlichen Molmassen (für die Praxis ausgedrückt in der Lösungsviskosität $[\eta]$ größer 0.80 dL/g) allein durch Schmelzpolykondensation herzustellen. Aufgrund der Hydrolysestabilität

5 können die Katalysatoren bereits im ersten Schritt, der Veresterung, eingesetzt werden.

Weiterhin können synergistische Effekte durch Kombination von Zinnverbindungen mit Titanverbindungen erzielt werden.

10 Zudem können die hier beschriebenen erfindungsgemäßen Systeme auch bestehenden Katalysatorsystemen zugemischt werden oder diese ganz oder teilweise ersetzen.

15 Die erfindungsgemäßen Alkylzinn-Verbindungen der allgemeinen Formel 1:



wobei: $a + b + c = 4$ sind,

20 a und c jeweils mindestens = 1 oder größer sind,

b = 0, 1, oder 2 ist,

R eine Alkylgruppe mit 1 – 12 C-Atomen ist,

X eine OH-Gruppe oder Sauerstoff ist

R' entweder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen ist, oder R' eine 1-Oxoalkylgruppe mit 2-11 C-Atomen ist, welche ggf. verzweigt sein kann, oder OR' eine Gruppe $-OTl(OR'')_3$ ist, R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen ist, oder R'' eine Gruppe R_aSnX_b in einer der oben beschriebenen Bedeutungen ist.

30 Diese Katalysatoren können Verwendung finden zur Herstellung von Polymerisaten und Polykondensationsprodukten von Oligo- und Polyalkoholen mit Terephthalsäurederivaten.

Unterschiedlich substituierte Alkylzinnverbindungen wurden in Modellpolykondensationen mit Bis(2-hydroxyethyl)-terephthalat (BHET) und unter technologienahen Bedingungen, von Terephthalsäurederivaten und 5 Ethylenglykolen ausgehend, untersucht.

Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Alkylzinn-oxytitanalkoxyde der Formel 1, wobei OR' eine Gruppe $-OTi(OR'')_3$ ist.

10 Erfindungsgemäß werden bevorzugt kovalent verknüpfte Alkylzinn-oxytitan-Verbindungen mit variierbarem Sn-Ti-Verhältnis in die Polykondensation eingeführt. Diese Alkylzinn-oxytitan-Verbindungen sind Umsetzungsprodukte von zinnorganischen Verbindungen, beispielsweise Monoalkylstannonsäuren, mit Tetraalkyltitanaten. In diesen Verbindungen kann das Stoffmengen-15 verhältnis Ti:Sn, vorzugsweise Werte von 1:1 bis 1:4 annehmen.

Vorzugsweise ist die Alkylzinn-Verbindung als Katalysatoren für die Herstellung von Polyestern, ein Reaktionsprodukt einer zinnorganischen Verbindung und einem Tetraalkyltitanat. Diese Alkylzinn-oxytitan-Verbindungen besitzen 20 vorzugsweise mindestens eine kovalente Sn-O-Ti Bindung. Diese Verbindungen sind vorzugsweise gekennzeichnet durch besondere Hydrolysestabilität.

Ausgezeichnete Vertreter dieser Klasse von Alkylzinn-Verbindungen sind 25 Alkylzinn-oxytitanalkoxyde, welche Umsetzungsprodukte von Monoalkylstannonsäuren mit Tetraalkyltitanaten sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Katalysatoren enthaltend oder bestehend aus den oben definierten Alkylzinn-Verbindungen, 30 wobei die Ti-enthaltenden Katalysatoren der Ti-freien Katalysatoren im Hinblick auf die Produktqualität der erhaltenen Polymerisate überlegen sind.

Die Polymerisation- und Polykondensationsreaktion katalysiert durch Katalysatoren lässt sich dadurch kennzeichnen, dass die Polymerisate eine intrinsische Viskosität von gleich oder größer 0.80 dL/g besitzen. Die relativen Lösungsviskositäten η_{rel} für PET wurden in Phenol(3 Teile)/Dichlorbenzol(2 Teile) für 0,5 prozentige Lösungen bei 25 °C bestimmt. Die Umrechnung der relativen Lösungsviskositäten in die intrinsische Viskosität $[\eta]$ erfolgte nach BILLMEIER.

5

$$10 \quad \eta_{\text{intr}} = \frac{1}{4} \frac{\eta_{\text{rel}} - 1}{c + \frac{3}{4}} \times \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c}$$

Die Polymerisation- und Polykondensationsreaktion katalysiert durch Katalysatoren lässt zur Herstellung von Polymerisaten mit einer intrinsischen Viskosität von gleich oder größer 0.80 dL/g einsetzen. Der Katalysator wird vorzugsweise in einer Konzentration von weniger als 100 ppm bezogen auf das Polymer eingesetzt.

15

Die Polymere, hergestellt mit den Katalysatoren nach Formeln 1 oder 2 besitzen insbesondere intrinsische Viskositäten von gleich oder größer 0.80 dL/g.

20

Die Polymere, hergestellt mit erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen eine hohe Blauverschiebung (negative b-Werte; Farbwerte bestimmt nach dem CIE-Lab-Farbsystem mit dem spektralen Referenzstrahl-Farbmeßgerät LUCI 100, Dr. Lange).

25

Ausführungsbeispiele:

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken. Teile- und Prozentangaben beziehen sich, wie auch in der 5 übrigen Beschreibung auf das Gewicht, es sei denn, ein anderer Bezug ist explizit genannt.

Beispiel 1: Herstellung der Alkylzinn-Katalysatoren

10 Beispiel 1a:

Katalysator 1: Tributylzinn (2-ethylhexanoat)

Ein Drehalskolben, ausgestattet mit mechanischem Rührer, Heizung, Thermometer, und Vakuumdestillationsbrücke wurde unter N₂-Schutzbegasung befüllt mit 149 g (0,25 Mol) Hexabutyldistannoxyd und 72,1 g (0,5 Mol) 2-Ethylhexansäure. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80°C erhitzt. Um das Reaktionswasser abzutrennen wurde in Vakuum von 1 mbar angelegt, und noch 1 h bei dieser Temperatur weitergerührt.

Ausbeute: 209,8 g (theor. 212,1 g) einer klaren, hellen Flüssigkeit.

Elementaranalyse: Sn-Gehalt = 27,8%.

20

Die Herstellung der Katalysatoren 2-8 (Beispiele 1b, c, d, e, f, g, h) erfolgte analog.

Beispiel 1b: Katalysator 2: Dibutylzinn bis (2-ethylhexanoat)

25

Beispiel 1c: Katalysator 3: Monobutylzinn tris (2-ethylhexanoat)

Beispiel 1d: Katalysator 4: Dibutylzinn pinakolat

30

Beispiel 1e: Katalysator 5: Monoocetylstannonsäure

Beispiel 1f: Katalysator 6: Monobutylstannonsäure

Beispiel 1g: Katalysator 7: Mono{octylzinn tris (2-ethylhexanoat)}

Beispiel 1h: Katalysator 8: Monododecylzinn tris (2-ethylhexanoat)

5

Beispiel 2: Herstellung der Alkylzinn-oxytitan-Verbindungen

Beispiel 2a:

Katalysator 12: Umsetzungsprodukt von Monobutylstannonsäure mit
10 Tetrabutyltitanat (Molverhältnis 4 : 1):

Ein Dreihalskolben, ausgestattet mit mechanischem Rührer, Heizung,
Thermometer, und Rückflusskühler wurde unter N₂-Schutzbegasung befüllt mit
51,1 g (0,15 Mol) Tetrabutyltitanat, 125,3g (0,60 Mol) Monobutylstannonsäure,
und 250 ml Xylol (technisches Isomerengemisch). Alle Komponenten
15 wurden für 4 h refluxiert.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in einen Rotationsverdampfer
überführt, das Xylol und bei der Reaktion entstandenes 1-Butanol bei 80°C / 1
mbar abgetrennt wurden.

20 Ausbeute: 149,6 g (theor. 131,9 g) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse: Sn-Gehalt = 46,5%, Ti-Gehalt = 4,9%.

Die Herstellung der Katalysatoren 9-11 (Beispiele 2b, c, d) erfolgte analog.

25 Beispiel 2b: Katalysator 9: Umsetzungsprodukt aus Mono{octylstannonsäure
mit Tetrabutyltitanat (Stoffmengenverhältnis 1 : 1)}

Beispiel 2c: Katalysator 10: Umsetzungsprodukt aus Mono{octylstannonsäure
mit Tetrabutyltitanat (Stoffmengenverhältnis 4: 1)}

30

Beispiel 2d: Katalysator 11: Umsetzungsprodukt aus Monobutylstannonsäure
mit Tetrabutyltitanat (Molverhältnis 2 : 1)

Beispiel 3: Polykondensationen ausgehend von Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalat BHET

5

Experimentalmethodik

Polykondensationsapparatur 1 (Glasapparatur) zur Schmelzopolykondensation von BHET

10

Temperierbad (Salzbad), Polykondensationsgefäß (Glas), Schneckenrührer (Glas), Vakuumpumpe, Druckmessgerät

Als Polykondensationsapparatur diente ein zylindrisches Glasgefäß mit rundem Boden, (Innendurchmesser 2,6 cm, und Höhe 35 cm (beschrieben in T. Johnson, Chem. Fibers Internat. **46** (1996) 280; **49** (1999) 455). Im oberen Drittel befand sich ein seitlich angesetzter Brüdenabzug. Ein weiteres Ansatzrohr zum Boden des Gefäßes ermöglichte eine Probenahme aus der Polymerschmelze. Als Rührorgan diente ein aus Glas gefertigter und bis zum Boden reichender Schraubenrührer (Durchmesser 1,8 cm). Der Rührer wurde mit einer Drehzahl von 100 min^{-1} betrieben und durchmischt die Schmelze axial abwärts gerichtet.

25,4 g (0,1 mol) BHET wurden in das Polykondensationsgefäß eingefüllt, der Katalysator (5 bis 200 ppm als Metall) zudosiert und das Gefäß verschlossen. Anschließend wurde das den Ansatz beinhaltende Polykondensationsgefäß dreimal evakuiert und mit trockenem Stickstoff gespült, bevor es in das Temperierbad eingetaucht wurde. Die Badtemperatur wurde so voreingestellt, dass die gewünschte Innentemperatur von 280°C im Polykondensationsgefäß erreicht wurde. Nachdem der Ansatz aufgeschmolzen war, wurde der Rührer in Betrieb genommen und das Gefäß innerhalb von 15 min auf ein Vakuum von $2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ evakuiert. Dabei galt der Zeitpunkt der ersten Glykolbildung an der

Wandung des Glasgefäßes als t_0 . Der erreichbare Enddruck für diese Apparatur betrug rund $4 \text{ bis } 5 \cdot 10^2 \text{ mbar}$, der sich nach ca. 1 h Versuchsdauer einstellte, je nach Fortschritt der Polykondensation. Durch den Probenahmestutzen konnten im N_2 -Gegenstrom Proben mit einem VA-Draht entnommen werden. Bei

5 Versuchsende konnten bis zu 5 g Probe aus dem Gefäß für weitere Untersuchungen entnommen werden. Eine Probenahme während der Polykondensation dauerte durchschnittlich eine Minute vom Aufheben bis zum Wiederanlegen des Vakuums. Zum Ende der Polykondensation erfolgte die Probenahme innerhalb zwei Minuten nach Aufheben des Vakuums.

10

PET-Charakterisierung

Die Bestimmung der intrinsischen Viskositäten erfolgte wie folgt:

15 Die relativen Lösungsviskositäten η_{rel} für PET wurden in Phenol(3 Teile)/Dichlorbenzol(2 Teile) für 0,5 prozentige Lösungen bei 25 °C bestimmt. Die Umrechnung der relativen Lösungsviskositäten in die intrinsische Viskosität $[\eta]$ erfolgte nach BILLMEIER.

20

$$\eta_{\text{intr}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\eta_{\text{rel}} - 1}{c + \frac{3}{4}} \times \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c}$$

25

Aus den intrinsischen Viskositäten (IV) wurden die mittleren Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) sowie die Polymerisationsgrade P_n berechnet. Für PET gilt: $M_n = (1000 \times IV)^{1,5186}$; $P_n = M_n/192$.

30

Die Absolut-Viskositäten wurden unter Verwendung des Viskosimeterstandes AVS 250 und der Temperiereinheit CT 1450 der Schott Geräte GmbH gemessen. Vergleichsmessungen zwischen verschiedenen Einrichtungen und IAP ergaben erwartungsgemäß übereinstimmende Ergebnisse.

Die Farbwerte wurden nach dem CIE-Lab-Farbsystem mit dem spektralen Referenzstrahl-Farbmeßgerät LUCI 100, Dr. Lange bestimmt.

Für TG und DSC-Messungen diente das Gerät STA 625 von Polymer 5 Laboratories.

Die COOH-Endgruppen wurden durch potentiometrische Titration mit wässriger NaOH des in Kresol gelösten Polymeren ermittelt.

10 Die Polykondensationen ausgehend von Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalat (BHET) in der Glasapparatur mit Schraubenrührer wurden in Gegenwart der Katalysatoren 1 bis 12 durchgeführt.

- Katalysator 1: Tributylzinn (2-ethylhexanoat)
- Katalysator 2: Dibutylzinn bis (2-ethylhexanoat)

15 - Katalysator 3: Monobutylzinn tris (2-ethylhexanoat)

- Katalysator 4: Dibutylzinn pinakolat
- Katalysator 5: Monoctylstannonsäure
- Katalysator 6: Monobutylstannonsäure
- Katalysator 7: Monoctylzinn tris (2-ethylhexanoat)

20 - Katalysator 8: Monododecylzinn tris (2-ethylhexanoat)

- Katalysator 9: Umsetzungsprodukt aus Monoctylstannonsäure mit Tetrabutyltitanat (1 Mol : 1 Mol)
- Katalysator 10: Umsetzungsprodukt aus Monoctylstannonsäure mit Tetrabutyltitanat (4 Mol : 1 Mol)

25 - Katalysator 11: Umsetzungsprodukt aus Monobutylstannonsäure mit Tetrabutyltitanat (2 Mol : 1 Mol)

- Katalysator 12: Umsetzungsprodukt aus Monobutylstannonsäure mit Tetrabutyltitanat (4 Mol : 1 Mol)

30 Zur Bestimmung der Katalysatoraktivität wurden zunächst zwei Konzentrationen von 20 ppm und 100 ppm verglichen. Dazu wurden die Katalysatoren 1 bis 4 in Toluol gelöst.

Die Katalysatoren wurden in trockenem Toluol gelöst. Bei den reinen Zinnkatalysatoren wurde eine Katalysatorkonzentration von 40 ppm gewählt. Bei den Mischkatalysatoren (Kat 9-12) wurde ein Zinngehalt von 20 ppm eingestellt. Bei Kat 11 betrug die Katalysatormenge 22,9 ppm.

Die Tabellen 1a und 1b zeigen die Zinngehalte und dosierten Katalysatormengen der jeweiligen Experimente.

10 BHET und der Katalysator wurden im Reaktionsgefäß vorgelegt und gut mit Stickstoff gespült.

Nach Absenken des Reaktionsgefäßes in ein Salzbad wurde die Zeit genommen. Innerhalb von 15 min wurde der Druck von 100 mbar auf 0,09 15 mbar gesenkt. Am Ende der Reaktion wurde ein Druck von 0,04 mbar erreicht.

Die Ergebnisse zeigen die Tabellen 2 bis 12.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Polykondensationsversuche zusammengestellt. Kriterien der Katalysatoraktivität sind die erreichbaren Molmassen in bestimmten Zeitintervallen, der am Abflachen der P_n -t-Funktion erkennbare zunehmende Einfluss des thermischen Abbaus sowie die Farbwerte des Polyesters. Ein weiteres wesentliches Kriterium der Katalysatoreignung ist die Menge des gebildeten Acetaldehyds, die unmittelbar mit dem Ausmaß thermischer Estergruppenspaltungen korreliert. Die Farbwerte in den Tabellen geben die Verfärbung des Produkts wieder, wobei die a-Werte grün/rot-Abstufungen und die b-Werte blau/gelb-Abstufungen wiedergeben. Negative a-Werte entsprechen Grün-, negative b-Werte Blauverschiebung ist technologisch bevorzugt.

30 Die vergleichenden Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der ausgewählten Zinnverbindungen zeigen, dass bei den eingesetzten

Zinnkatalysatoren innerhalb von 2 h bei Polykondensationstemperaturen von 280 °C mit thermischen Abbauvorgängen noch nicht in nennenswertem Umfang zu rechnen ist. Es ist also durchaus möglich bei Verlängerung der Polykondensationszeit noch höhermolekulare Polyethylen-terephthalate zu 5 synthetisieren.

Alle untersuchten Zinnverbindungen erwiesen sich als hochaktive Katalysatoren für die Polykondensation von BHET, die signifikant höhere Aktivität als Antimonverbindungen zeigen. Sie sind hinsichtlich ihrer 10 Polyumesterungsaktivität Titanalkoxiden und Titanelaten überlegen. Falls erforderlich, können sie auch in höheren Konzentrationen eingesetzt werden.

Bei den Butylzinn(2-ethylhexanoaten) sinkt die Aktivität mit zunehmender Alkylsubstitution. Auch hinsichtlich der erzielten Farbwerte sind die 15 Monoalkylzinntriscarboxylate gegenüber Di- und Trialkylzinn-carboxylaten bevorzugt.

Tabelle 1a. Zinngehalte und dosierte Katalysatormengen

Katalysator	Zinngehalt[%]	Menge in 50 ml Stammlösung [mg]	Katalysator im Ansatz für 20 ppm Sn [mg]	Katalysator im Ansatz für 100 ppm Sn [mg]
Kat 1	27,8	182,27	1,8227	9,137
Kat 2	22,9	221,8	2,218	11,09
Kat 3	20,0	254,0	2,54	12,7
Kat 4	35,1	144,7	1,447	7,24
Kat 5	44,0			5,780
Kat 6	56,0			4,535

5 Tabelle 1b. Zinngehalte und dosierte Katalysatormengen

Katalysator	Zinngehalt [%]	Menge Katalysator in 50 ml Stammlösung [mg]	Katalysatormenge im Ansatz [mg] / [ppm] Sn
Kat 7	17.5	580.57	5.8 / 40
Kat 8	16.1	631.06	6.3 / 40
Kat 9	21	241.9	2.4 / 20
Kat 10	37,0	137.3	1.4 / 20
Kat 11	37.5	155.5	1.6 / 22.9
Kat 12	46.5	109.24	1.1 / 20

Tabelle 2. Polykondensation von BHET in Gegenwart von Katalysator 1 (Beispiel 3a)

Zeit [min]	Konzentration Sn [ppm]	M _n [g/Mol]	P _i	Farbwerte nach dem CIE-LAB-System		
				L	a	a
15	100	3127	16	40,80	-0,34	-2,06
30	100	5953	31	36,15	-0,22	0,04
60	100	13943	72	29,68	-0,03	0,18
90	100	20281	105	30,04	0,04	0,52
120	100	23083	120	50,56	-1,65	1,36
30	20	3046	16			
60	20	5972	31	40,3	-0,64	-3,51
90	20	9933	51	32,33	-0,39	-1,47
120	20	13356	69	47,88	-0,49	-0,20

5

Tabelle 3. Polykondensation von BHET in Gegenwart von Katalysator 2 (Beispiel 3b)

Zeit [min]	Konzentration Sn [ppm]	M _n [g/Mol]	P _i	Farbwerte nach dem CIE-LAB-System		
				L	a	a
16	100	3563	18	111	-2,89	-12,29
30	100	8099	42	71,9	-0,57	-1,11
60	100	18585	96	73,3	-0,48	0,17
90	100	22289	116	70,9	-0,61	1,46
120	100	27090	141	74,4	-0,71	1,94
30	20	5563	29	78,3	-1,15	-5,68
60	20	9172	47	70,3	-0,34	-1,13
90	20	13294	69	66,4	-0,30	1,07
120	20	17636	92	72,1	-0,3	0,0

Tabelle 4. Polykondensation von BHET in Gegenwart von Katalysator 3 (Beispiel 3c)

Zeit [min]	Konzentration Sn [ppm]	M _n [g/Mol]	P _n	Farbwerte nach dem CIE-LAB-System		
				L	a	a
15	100	4911	25			
30	100	10779	56	82,4	-1,85	0,83
60	100	19581	102	71,7	-1,14	3,94
90	100	25191	131	65,9	-1,32	8,52
120	100	28701	149	69,5	-1,11	7,69
30	20	6218	32			
60	20	11572	60	75,7	-0,42	-1,01
90	20	14656	76	68,8	-0,16	0,57
120	20	19130	99	83,58	-1,00	-0,29

5

Tabelle 5. Polykondensation von BHET in Gegenwart von Katalysator 1 (Beispiel 3d)

Zeit [min]	Konzentration Sn [ppm]	M _n [g/Mol]	P _n	Farbwerte nach dem CIE-LAB-System		
				L	a	a
15	100	1995	10			
30	100	3238	17			
60	100	14769	77	81,4	-2,89	-0,96
90	100	20684	107	71	-1,21	4,13
120	100	24106	125	73,8	-1,52	5,4

10

Tabelle 6. Polykondensation von BHET in Gegenwart von Katalysator 5 (Beispiel 3e)

Zeit [min]	Konzentration [ppm]	M_n [g/Mol]	P_n	Farbwerte nach dem CIE-LAB-System		
				L	a	b
15	100	3066	16			
30	100	9071	47	70.9	-0.49	0.68
60	100	18234	95	69.3	-1.12	4.47
90	100	25817	134	82.5	-1.65	13.4
120	100	27261	142	79.2	-1.09	10.1

Tabelle 7. Polykondensation von BHET in Gegenwart von Katalysator 6 (Beispiel 3f)

Zeit [min]	Konzentra- tion Sn [ppm]	M_n [g/Mol]	P_n	Farbwerte nach dem CIE-LAB-System		
				L	a	b
15	100	1932	10			
30	100	7241	37	111.2	-4.7	-4.84
60	100	16217	84	74.7	-2	5.07
90	100	21936	114	70.3	-1.2	6.28
120	100	24761	129	69.9	-1.45	9.92

Tabelle 8. Polykondensation von BHET in Gegenwart von Katalysator 7 (Beispiel 3g)

Zeit [min]	Konzentration Sn [ppm]	P_n	M_n [g/Mol]	Farbwerte nach dem CIE-LAB-System		
				L	a	b
15	40	12	2437			
31	40	28	5494	81.07	-1.86	-7.12
45	40	44	8602	71.80	-0.31	-0.23
60	40	58	11282	71.52	-0.40	0.40
90	40	88	16914	68.03	-0.21	2.70
120	40	104	20107	75.86	-0.83	2.51

Tabelle 9. Polykondensation von BHET in Gegenwart von Katalysator 8 (Beispiel 3h)

Zeit [min]	Konzentra- tion Sn [ppm]	P _n	M _n [g/Mol]	Farbwerte nach dem CIE-LAB- System		
				L	a	b
20	40	17	3317			
40	40	36	7051	75.66	-0.57	-2.49
60	40	60	11588	72.37	-0.50	-0.63
90	40	84	16132	64.23	-0.31	1.49
120	40	107	20633	69.23	-0.66	1.68
160	40	125	24053	74.12	-0.97	2.59

Tabelle 10. Polykondensation von BHET in Gegenwart von Katalysator 9 (Beispiel 3i)
und Katalysator 10 (Beispiel 3j)

5

Kata- lysator	Zeit [min]	Stoffmengen- Verhältnis Ti/Sn	Konzentration Sn/Ti [ppm]	M _n [g/mol]	P _n	Farbwerte nach dem CIE-LAB- System		
						L	a	b
Kat 9	20	1:1	20/9	3839	20			
Kat 9	42	1:1	20/9	15454	80	67.15	-0.21	1.30
Kat 9	96	1:1	20/9	25733	134	72.79	-1.03	0.61
Kat 9	120	1:1	20/9	28454	148	68.06	-1.06	2.76
Kat 10	15	1:4	20/2.25	1635	8			
Kat 10	31	1:4	20/2.25	4734	24	86.69	-0.87	-4.38
Kat 10	60	1:4	20/2.25	13499	70	70.38	-0.38	-0.31
Kat 10	90	1:4	20/2.25	18759	97	73.54	-0.60	1.43
Kat 10	120	1:4	20/2.25	23273	121	71.45	-0.77	1.09

10

Tabelle 11. Polykondensation von BHET in Gegenwart von Katalysator 11 (Beispiel 3k) und Katalysator 12 (Beispiel 3l)

5

Katalysator	Zeit [min]	Stoffmengen-Verhältnis Ti/Sn	Konzentration Sn/Ti [ppm]	M _n [g/mol]	P _n	Farbwerte nach dem CIE-LAB-System		
						L	a	b
Kat 11	20	1:2	20/4.5	1259	6			
Kat 11	32	1:2	20/4.5	5043	26	111.81	-2.42	-4.93
Kat 11	60	1:2	20/4.5	15788	82	78.13	-0.93	0.00
Kat 11	90	1:2	20/4.5	19198	100	69.56	-0.83	1.88
Kat 11	120	1:2	20/4.5	23098	120	87.40	-2.06	4.53
Kat 12	20	1:4	20/2.25	1687	8			
Kat 12	40	1:4	20/2.25	8181	42	71.67	-0.16	-0.64
Kat 12	60	1:4	20/2.25	14469	75	77.63	-0.31	-0.56
Kat 12	90	1:4	20/2.25	17388	90	82.78	-0.63	1.21
Kat 12	120	1:4	20/2.25	24460	127	78.06	-0.74	0.77

Katalytische Aktivität in Abhängigkeit von der Struktur der Zinnverbindungen

5 Tabelle 12. Effektive Geschwindigkeitskonstanten der Polykondensation von BHET in Gegenwart von Zinnverbindungen bzw. Zinn-Titan-Mischverbindungen

Katalysator	$k * 10^3$ [mmol/g sec] Sn 20 ppm bzw. $4 * 10^{-5}$ mol/mol	$k * 10^3$ [mmol/g sec] Sn 40 ppm bzw. $8 * 10^{-5}$ mol/mol	$k * 10^3$ [mmol/g sec] Sn 100 ppm bzw. $2 * 10^{-4}$ mol/mol
Kat 9	4.8		
Kat 11	4.0		
Kat 10	3.5		
Kat 12	3.5		
Kat 3	2.8	3.1	5.3
Kat 5		3.4	4.4
Kat 7		3.1	
Kat 8		3.0	
Kat 2	2.5		4.4
Kat 4			4.2
Kat 6			3.9
Kat 1	1.7		3.6

Vergleichsbeispiel 1:

Die Polykondensation von BHET wurde unter vergleichbaren Bedingungen mit Titan- und Antimonkatalysatoren nach dem Stand der Technik untersucht. Tabelle 13 zeigt die erzielten Polymerisationsgrade.

Tabelle 13. Polykondensation von BHET in Gegenwart von Antimontriacetat (Vergleichsbeispiel 1a und 1b) bzw. Tetrabutyltitanat (Vergleichsbeispiel 1c)

Katalysator	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Katalysator- konzentration [ppm]	P_n
Antimontriacetat	270	30	190	25
Antimontriacetat	270	60	190	45
Antimontriacetat	270	90	190	65
Antimontriacetat	270	120	190	85
Antimontriacetat	270	150	190	100
Antimontriacetat	270	180	190	115
Antimontriacetat	280	30	190	30
Antimontriacetat	280	60	190	55
Antimontriacetat	280	90	190	75
Antimontriacetat	280	120	190	95
Antimontriacetat	280	150	190	115
Antimontriacetat	280	180	190	135
Tetrabutyltitanat	280	30	20	45
Tetrabutyltitanat	280	60	20	65
Tetrabutyltitanat	280	90	20	85
Tetrabutyltitanat	280	120	20	105
Tetrabutyltitanat	280	150	20	125
Tetrabutyltitanat	280	180	20	150

Beispiel 4: Polykondensationen ausgehend von Terephthalsäure und Ethylenglykol

10 **Experimentalmethodik**

Polykondensationsapparatur 2 (15 l Laborreaktor der Fa. Juchheim) zur Direktveresterung und Polykondensation von Direktveresterungprodukten.

Die aus Edelstahl gefertigte Apparatur umfasste einen Doppelmantelrührreaktor mit 15 Litern Nenninhalt mit konischem Boden mit Bodenablassventil. Als Rührorgan diente ein an den kegelförmigen Boden angepasster Doppelankerrührer mit Drehzahlsteuerung und

5 Drehmomentmessung. Den Rührerverschluss bildete eine Gleitringdichtung mit Ethylenglykol als Sperrflüssigkeit. Die Temperierung des Rührreaktors erfolgte über eine Flüssigkeits-Umlaufheizung. Die Regelung der Temperatur des Wärmeträgers erfolgte durch einen Hochtemperaturthermostaten in Abhängigkeit von der eingestellten Solltemperatur im Reaktorinneren. Am

10 Deckel des Reaktors befanden sich neben dem durchgeführten Rührer weiterhin ein Einfülltrichter, Begasungsventil, Manometer, Thermometer (Tauchrohr), Schauglas, Innenbeleuchtung, Sicherheitsventil, Rückflusskühler und ein Liebig-Kühler. Dem Rückflusskühler war ein Rohrbündelkondensator und eine Kondensatvorlage nachgeschaltet, der Liebig-Kühler mündete in eine

15 zweite Kondensatvorlage. Die Kondensatvorlagen besaßen im Deckel neben dem Einlauf der Kühler Be-/Entlüftungsventil, Manometer, Sicherheitsventil sowie einen Vakuumanschluss.

Für die Erzeugung des Vorvakums bis ca. 20 mbar wurde eine

20 Membranpumpe und bis zum Endvakuum eine Drehschiebervakuumpumpe verwendet. Die Druckregelung erfolgte mittels Vakuumcontroller in Verbindung mit einem Magnetventil vor dem Saugstutzen der Pumpe. Die Ausgänge der Kondensatvorlagen wurden an der Druckmessstelle zusammengeführt und über zwei in Reihe geschaltete und mit Flüssigstickstoff gekühlte Kühlfallen geleitet.

Mittels Datenschreiber konnten folgende Messdaten kontinuierlich erfasst werden:

- Temperatur an der unteren Innenwandung im Reaktor
- 30 - Temperatur in der Schmelze (Tauchrohr im Deckel)
- Kopftemperatur Rückflusskühler
- Reaktorinnendruck

- Drehmoment an der Rührerwelle

Veresterung, Vorpolykondensation und Polykondensation wurden in einem Versuchsdurchgang ausgeführt.

5 20 mol Terephthalsäure (TPA) werden mit 28 mol Ethylenglykol (EG) bis zur Homogenität intensiv vorgemischt. Dieser Mischung konnten bereits die zinnbasierten Katalysatoren zudosiert werden. Dieser Ansatz wurde in den zuvor mit Stickstoff gespülten Reaktor gefüllt. Der Reaktor wurde verschlossen (Zeitpunkt t_0), eine Rührerdrehzahl von 60 min^{-1} eingestellt und auf eine
10 Innentemperatur von 230 bis 240 °C aufgeheizt. Dem Temperaturanstieg folgte ein Druckanstieg bis ca. 4,5 bar. Das entstehende Wasser wurde über den auf 115 °C temperierten Rückflusskühler überdestilliert. Die Kopftemperatur lag dabei zwischen 170 und 190 °C.

15 Das Ende der Veresterung (Zeitpunkt t_1) wurde durch ein Absinken der Kopftemperatur und des Innendruckes angezeigt. Zur Katalysatordosierung wurde das Veresterungsprodukt auf ca. 180 °C kurzzeitig abgekühlt. Anschließend wurde Vakuum angelegt und der Reaktor auf eine Innentemperatur von 270 bis 275 °C aufgeheizt. Nach Erreichen des
20 Vorvakuums (ca. 20 mbar) wurde die Drehschiebervakuumpumpe zugeschaltet. Bei einem Enddruck <0.1 mbar setzte die Polykondensation ein (Zeitpunkt t_2), erkennbar an dem steigenden Drehmoment. Bei hohen Schmelzviskositäten war es notwendig, die Rührerdrehzahl zu reduzieren, da die Rührerwelle mit einem Scherstift mit 60 Nm Belastungsobergrenze
25 abgesichert war. Zum Ende der Polykondensation (Zeitpunkt t_3) wurde der Rührer abgeschaltet und das Vakuum mit Stickstoff aufgehoben. Das Produkt wurde über das Bodenablassventil mit leichtem Stickstoffüberdruck aus dem Reaktor gedrückt. Entweder ließ man es auf einem Blech in Plättchenform abkühlen oder man leitete den Schmelzestrang durch ein Wasserbad,
30 granulierte diesen und trocknete anschließend das Produkt.

Von dem im Vakuumtrockenschrank bei 130 °C 6 h getrocknetem Material wurden wie zuvor beschrieben die intrinsischen Viskositäten und die Farbwerte bestimmt.

5 Die Polykondensationen ausgehend von Terephthalsäure und Ethylenglykol wurden in Gegenwart der Katalysatoren 3, 8, und 9 durchgeführt.

Versuchsbedingungen und Ergebnisse zeigen die Tabelle 14a und 14b.

10 Tabelle 14a. Versuchsbedingungen Polykondensationsversuche im 15l Rührkessel

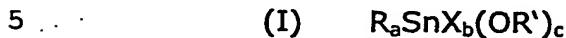
Beispiel	Katalysator	T [°C]	Konzen- tration [ppm]	Veresterungs- zeit [min]	Polykonden- sationszeit [min]	Intrin- sische Viskosität
4a	Kat 3	275	53 Sn	180	105	0.85
4b	Kat 3	275	26.5 Sn	180	180	0.87
4c	Kat 3	270	53 Sn	165	170	0.90
4d	Kat 8	270	53 Sn	160	203	0.80
4e	Kat 9	270	26.5 Sn +12 Ti	135	110	0.92

Tabelle 14b. Ergebnisse Polykondensationsversuche im 15l Rührkessel

Beispiel	M _n [g/Mol]	Gehalt End- gruppen x 10 ⁶ [mol/g]	Gehalt CooH x 10 ⁶ [mol/g]	Farb- werte L	Farb- werte a	Farb- werte b	Acet- aldehyd- Gehalte [ppm]
4a	28200	79,9	24,5	59,02	-1,19	-3,21	24
4b	29300	68,6	28	72,04	-2,08	0,28	15
4c	30700	65,1	25	70,53	-2,10	-1,20	28
4d	25600	82,3	23,5	58,14	-0,47	0,79	20
4e	31800	62,9	17	78,03	-2,62	1,17	16

Patentansprüche:

1. Alkylzinn-Verbindungen der allgemeinen Formel 1:



wobei: $a + b + c = 4$ sind,

a und c jeweils mindestens = 1 oder größer sind,

b = 0, 1, oder 2 ist,

10 R eine Alkylgruppe mit 1 - 12 C-Atomen ist,

X eine OH-Gruppe oder Sauerstoff ist

R' entweder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen ist, oder R' eine 1-Oxoalkylgruppe mit 2-11 C-Atomen ist, welche ggf. verzweigt sein kann, oder OR' eine Gruppe $-OTi(OR'')_3$ ist, R'' eine Alkylgruppe

15- mit 1 bis 12 C-Atomen ist, oder R'' eine Gruppe R_aSnX_b in einer der oben beschriebenen Bedeutungen ist.

2. Alkylzinn-Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung ein Reaktionsprodukt einer zinnorganischen Verbindung mit einem Tetraalkyltitatanat ist.

3. Alkylzinn-Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung eine kovalente Sn-O-Ti-Bindung aufweist.

25

4. Alkylzinn-Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung hydrolysestabile zinnorganische Verbindungen mit mindestens einer kovalenten Sn-O-Ti-Bindung aufweist.

30

5. Alkylzinn-Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass OR' eine Gruppe -OTi(OR")₃ ist.

6. Katalysatoren für die Herstellung von Polyester, insbesondere 5 Poly(alkylterephthalaten), enthaltend Alkylzinn-Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Verwendung von Katalysatoren nach Anspruch 6, zur Herstellung von 10 Polymerisaten und Polykondensationsprodukten von Oligo- und Polyalkoholen mit Terephthalsäurederivaten.

8. Verwendung nach Anspruch 7 zur Herstellung von Polymerisaten mit einer intrinsischen Viskosität von gleich oder größer 0,8 dL/g.

— 15 — 9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8 zur Herstellung von Polymerisaten mit Farbzahlen nach CIE LAB mit b-Faktor kleiner gleich 0,3 und oder a-Faktor kleiner gleich 0.

10. Verwendung für die Herstellung von Polymerisaten mit Farbzahlen nach 20 CIE LAB mit einem negativen b-Wert / mit einem b-Wert, der Blauverschiebung anzeigt.

Zusammenfassung

Katalysatoren für die Herstellung von Polyester, insbesondere Poly(alkylenterephthalaten), deren Verwendung und Verfahren zu deren Anwendung

Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung von Polyester unter Verwendung von Alkylzinn-Katalysatoren.

Diese sind gekennzeichnet durch Alkylzinn-Verbindungen der allgemeinen Formel 1:



wobei: $a + b + c = 4$ sind,

a und c jeweils mindestens = 1 oder größer sind,

$b = 0, 1,$ oder 2 ist,

R eine Alkylgruppe mit 1 - 12 C-Atomen ist,

X eine OH-Gruppe oder Sauerstoff ist

R' entweder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen ist, oder R' eine 1-Oxoalkylgruppe mit 2-11 C-Atomen ist, welche ggf. verzweigt sein kann, oder OR' eine Gruppe $-OTi(OR'')_3$ ist, R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen ist, oder R'' eine Gruppe R_aSnX_b in einer der oben beschriebenen Bedeutungen ist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.